

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日                      2 0 0 2 年 1 2 月 2 5 日  
Date of Application:

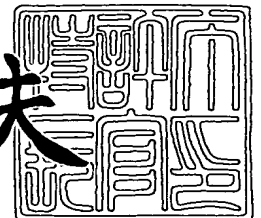
出 願 番 号                      特 願 2 0 0 2 - 3 7 4 1 5 3  
Application Number:  
[ST. 10/C] :                      [ J P 2 0 0 2 - 3 7 4 1 5 3 ]

出 願 人                      T D K 株 式 会 社  
Applicant(s):

2 0 0 3 年 1 1 月    5 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号    出証特 2 0 0 3 - 3 0 9 1 5 3 4

【書類名】 特許願

【整理番号】 04666

【提出日】 平成14年12月25日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01G 4/12  
C04B 35/49

【発明者】

【住所又は居所】 東京都中央区日本橋一丁目 1 3 番 1 号 ティーディーケイ株式会社内

【氏名】 佐々木 洋

【発明者】

【住所又は居所】 東京都中央区日本橋一丁目 1 3 番 1 号 ティーディーケイ株式会社内

【氏名】 丹羽 康夫

【発明者】

【住所又は居所】 東京都中央区日本橋一丁目 1 3 番 1 号 ティーディーケイ株式会社内

【氏名】 渡辺 松巳

【特許出願人】

【識別番号】 000003067

【氏名又は名称】 ティーディーケイ株式会社

【代理人】

【識別番号】 100097180

【弁理士】

【氏名又は名称】 前田 均

【代理人】

【識別番号】 100099900

【弁理士】

【氏名又は名称】 西出 眞吾

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100111419

【弁理士】

【氏名又は名称】 大倉 宏一郎

## 【手数料の表示】

【予納台帳番号】 043339

【納付金額】 21,000円

## 【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 誘電体磁器組成物、電子部品およびこれらの製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 酸化マグネシウムを  $MgO$  に換算して  $53.00 \sim 80.00 mol\%$  と、酸化チタンを  $TiO_2$  に換算して  $19.60 \sim 47.00 mol\%$  と、酸化マンガン  $MnO$  に換算して  $0.05 \sim 0.85 mol\%$  とを含む主成分を有する誘電体磁器組成物。

【請求項 2】 さらに、副成分として、酸化バナジウム、酸化イットリウム、酸化イッテルビウム、酸化ホルミウムの少なくとも何れか 1 つを、それぞれ  $V_2O_5$ 、 $Y_2O_3$ 、 $Yb_2O_3$ 、 $Ho_2O_3$  に換算して、誘電体磁器組成物の全体に対して、 $0.00 \sim 0.20 mol\%$  含有する請求項 1 に記載の誘電体磁器組成物。

【請求項 3】 請求項 1 または 2 に記載の誘電体磁器組成物を製造する方法であって、

前記誘電体磁器組成物の原料を準備する工程と、

前記原料を、 $1300^\circ C$  以下の温度で焼成し、前記誘電体磁器組成物を得る工程とを有する

誘電体磁器組成物の製造方法。

【請求項 4】 前記原料を、還元雰囲気中で焼成した後、アニール処理を行うことを特徴とする請求項 3 に記載の誘電体磁器組成物の製造方法。

【請求項 5】 誘電体層を有する電子部品であって、

前記誘電体層が、請求項 1 または 2 に記載の誘電体磁器組成物で構成してあることを特徴とする電子部品。

【請求項 6】 内部電極と誘電体層とが交互に積層してある電子部品であって、

前記誘電体層が、請求項 1 または 2 に記載の誘電体磁器組成物で構成してあることを特徴とする電子部品。

【請求項 7】 前記内部電極が少なくともニッケルを含有する請求項 6 に記

載の電子部品。

【請求項 8】 請求項 6 または 7 に記載の電子部品を製造する方法であって

、  
前記内部電極と誘電体層とを同時に 1300°C 以下で焼成することを特徴とする電子部品の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、誘電体磁器組成物、電子部品およびこれらの製造方法に係り、さらに詳しくは、卑金属を内部電極とする積層セラミックコンデンサなどの電子部品に好適に用いられる非還元性の温度補償用誘電体磁器組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】

積層セラミックコンデンサは、電子部品として広く利用されており、1 台の電子機器の中で使用される個数も多数にのぼる。積層セラミックコンデンサは、通常、内部電極層用のペーストと誘電体層用のペーストとを、シート法や印刷法等により積層し、同時焼成して製造される。

【0003】

ところで、従来の積層セラミックコンデンサ等に用いられる誘電体磁器材料は、還元性の雰囲気下で焼成すると還元され、半導体化するという性質を有している。このため内部電極の材料として、誘電体磁器材料の焼結する温度で熔融せず、かつ誘電体磁器材料を半導体化しない高い酸素分圧の下で焼成しても酸化されない Pd 等の貴金属が用いられていた。

【0004】

しかし、Pd 等の貴金属は高価なため、積層セラミックコンデンサの低価格化を図る上での大きな妨げとなっている。そこで、内部電極材として、比較的安価な Ni や Ni 合金等の卑金属の使用が主流となってきている。

【0005】

ところが、内部電極層の導電材として卑金属を用いる場合、大気中で焼成を行

うと内部電極層が酸化してしまう。したがって、誘電体層と内部電極層との同時焼成を、還元性雰囲気中で行う必要がある。

【0006】

しかし、還元性雰囲気中で焼成すると、誘電体層が還元され絶縁抵抗が低くなってしまう。このため、非還元性の誘電体材料が提案されている。たとえばMg-Ti-O系の誘電体磁器組成物は、誘電率の温度特性が優れており温度補償用磁器コンデンサとして広く利用されている。

【0007】

しかしながら、これらのMg-Ti-O系の誘電体磁器組成物は、還元性の雰囲気下で焼成すると還元され、半導体化して低抵抗化する性質が大きいことが報告されている（下記の非特許文献1参照）。また、Mg-Ti-O系の誘電体磁器組成物は、焼結時にTiリッチな異相（針状結晶）の析出が生じ組成制御が困難とされていた。

【0008】

なお、下記の特許文献1～3には、MgTiO<sub>3</sub>を主成分とする誘電体磁器組成物が開示されている。しかしながら、これらの特許文献1～3に記載の誘電体磁器組成物は、Ni内部電極に対応できるだけの非還元性誘電体磁器組成物ではなかった。

【0009】

【特許文献1】 特開平11-240753号公報

【特許文献2】 特開平11-278925号公報

【特許文献3】 特開平8-45348号公報

【非特許文献1】 Journal of the Ceramic Society of Japan 100[10]1992の「還元中処理によるMgTiO<sub>3</sub>セラミックスの相・微構造の変化」

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、このような実状に鑑みてなされ、本発明の目的は、Ni等の卑金属を内部電極とする積層磁器コンデンサに好適に用いられ、還元雰囲気中の焼成に際しても低抵抗化し難く、比誘電率が高く、誘電損失が少ない非還元性の誘電体磁器組成物を提供することである。

**【0010】****【課題を解決するための手段】**

本発明者等は、上記目的を達成するために鋭意検討した結果、酸化マグネシウムをMgOに換算して53.00～80.00mol%と、酸化チタンをTiO<sub>2</sub>に換算して19.60～47.00mol%と、酸化マンガンをMnOに換算して0.05～0.85mol%とを含む主成分を有する誘電体磁器組成物が、還元雰囲気中の焼成に際しても低抵抗化し難く、比誘電率が高く、誘電損失が少ないことを見出し、本発明を完成させるに至った。

**【0011】**

すなわち、本発明に係る誘電体磁器組成物は、

酸化マグネシウムをMgOに換算して53.00～80.00mol%、好ましくは60.00～70.00mol%と、酸化チタンをTiO<sub>2</sub>に換算して19.60～47.00mol%、好ましくは29.60～39.90mol%と、酸化マンガンをMnOに換算して0.05～0.85mol%、好ましくは0.20～0.60mol%とを含む主成分を有する。

**【0012】**

酸化マグネシウムの含有量が少なすぎると、還元雰囲気中での焼成に際して還元されて半導体化する傾向にあり、多すぎると、比誘電率が低下する傾向にある。

**【0013】**

酸化チタンの含有量が少なすぎると、比誘電率が低下する傾向にあり、多すぎると、還元されて半導体化されやすくなる傾向にある。

**【0014】**

酸化マンガンの含有量が少なすぎると、還元されて半導体化されやすくなる傾向にあり、多すぎると、ニッケルなどの卑金属を含有する内部電極材との偏析（Mn-Ni-Oなどの偏析）が生じやすくなり、接触不良となり、信頼性が低下する傾向にある。

**【0015】**

本発明の誘電体磁器組成物は、好ましくは、さらに、副成分として、酸化バナ

ジウム、酸化イットリウム、酸化イッテルビウム、酸化ホルミウムの少なくとも何れか1つを、それぞれ $V_2O_5$ 、 $Y_2O_3$ 、 $Yb_2O_3$ 、 $Ho_2O_3$ に換算して、誘電体磁器組成物の全体に対して、0.00~0.20mol%、さらに好ましくは0.00~0.05mol%含有する。

#### 【0016】

これらの副成分は、酸化マンガンと同様に、耐還元性付与材である。これらの副成分の添加量が多すぎると、偏析が生じやすく、接触不良となり、信頼性が低下する傾向にある。

#### 【0017】

本発明の誘電体磁器組成物の製造方法は、  
前記誘電体磁器組成物の原料を準備する工程と、  
前記原料を、 $1300^{\circ}C$ 以下、好ましくは $1150\sim 1300^{\circ}C$ 、さらに好ましくは $1250\sim 1300^{\circ}C$ の温度で焼成し、前記誘電体磁器組成物を得る工程とを有する。

#### 【0018】

焼成温度が高すぎると、急激な粒成長が生じ、異相（ $Ti$ リッチ相）が析出しやすく、半導体化しやすく、信頼性（高温負荷試験）が低下する傾向にある。

#### 【0019】

好ましくは、前記原料を、還元雰囲気中で焼成した後、アニール処理（再酸化処理）を行う。アニール処理を行うことで、絶縁抵抗が向上する。なお、焼成時の還元雰囲気は、酸素分圧が好ましくは $10^{-9}\sim 10^{-13}MPa$ （ $10^{-8}\sim 10^{-12}atm$ ）である。また、アニール温度は、好ましくは $1150^{\circ}C$ 以下で、その雰囲気中の酸素分圧は、 $10^{-6}\sim 10^{-9}MPa$ （ $10^{-5}\sim 10^{-8}atm$ ）が好ましい。

#### 【0020】

本発明に係る電子部品は、  
誘電体層を有する電子部品であって、  
前記誘電体層が、上記記載の誘電体磁器組成物で構成してある。

#### 【0021】



本発明の電子部品は、好ましくは、内部電極と誘電体層とが交互に積層してある積層セラミックコンデンサなどの電子部品である。

#### 【0022】

本発明では、内部電極が少なくともニッケルなどの卑金属を含有する場合に、好適である。

#### 【0023】

本発明に係る電子部品の製造方法は、前記内部電極と誘電体層とを同時に 1300℃以下で焼成することを特徴とする。

#### 【0024】

#### 【発明の実施の形態】

以下、本発明を、図面に示す実施形態に基づき説明する。

図1は本発明の一実施形態に係る積層セラミックコンデンサの断面図、

図2（A）は本発明の実施例に係る誘電体磁器組成物のSEM写真、図2（B）は比較例に係る誘電体磁器組成物のSEM写真である。

#### 【0025】

#### 積層セラミックコンデンサ

図1に示すように、本発明の一実施形態に係る電子部品としての積層セラミックコンデンサ1は、誘電体層2と内部電極層3とが交互に積層された構成のコンデンサ素子本体10を有する。このコンデンサ素子本体10の両端部には、素子本体10の内部で交互に配置された内部電極層3と各々導通する一対の外部電極4が形成してある。コンデンサ素子本体10の形状に特に制限はないが、通常、直方体状とされる。また、その寸法にも特に制限はなく、用途に応じて適当な寸法とすればよいが、通常、(0.6～5.6mm)×(0.3～5.0mm)×(0.3～1.9mm)程度である。

#### 【0026】

内部電極層3は、各端面がコンデンサ素子本体10の対向する2端部の表面に交互に露出するように積層してある。一対の外部電極4は、コンデンサ素子本体10の両端部に形成され、交互に配置された内部電極層3の露出端面に接続されて、コンデンサ回路を構成する。

## 【0027】

誘電体層 2

誘電体層 2 は、本発明の誘電体磁器組成物を含有する。

本発明の誘電体磁器組成物は、

酸化マグネシウムを  $MgO$  に換算して  $53.00 \sim 80.00 \text{ mol\%}$ 、好ましくは  $60.00 \sim 70.00 \text{ mol\%}$  と、酸化チタンを  $TiO_2$  に換算して  $19.60 \sim 47.00 \text{ mol\%}$ 、好ましくは  $29.60 \sim 39.90 \text{ mol\%}$  と、酸化マンガン  $MnO$  に換算して  $0.05 \sim 0.85 \text{ mol\%}$ 、好ましくは  $0.20 \sim 0.60 \text{ mol\%}$  とを含む主成分を有する。

## 【0028】

酸化マグネシウムの含有量が少なすぎると、還元雰囲気中での焼成に際して還元されて半導体化する傾向にあり、多すぎると、比誘電率が低下する傾向にある。

## 【0029】

酸化チタンの含有量が少なすぎると、比誘電率が低下する傾向にあり、多すぎると、還元されて半導体化されやすくなる傾向にある。

## 【0030】

酸化マンガンの含有量が少なすぎると、還元されて半導体化されやすくなる傾向にあり、多すぎると、ニッケルなどの卑金属を含有する内部電極材との偏析 ( $Mn-Ni-O$  などの偏析) が生じやすくなり、接触不良となり、信頼性が低下する傾向にある。

## 【0031】

本発明の誘電体磁器組成物は、好ましくは、さらに、副成分として、酸化バナジウム、酸化イットリウム、酸化イッテルビウム、酸化ホルミウムの少なくとも何れか 1 つを、それぞれ  $V_2O_5$ 、 $Y_2O_3$ 、 $Yb_2O_3$ 、 $Ho_2O_3$  に換算して、誘電体磁器組成物の全体に対して、 $0.00 \sim 0.20 \text{ mol\%}$ 、さらに好ましくは  $0.00 \sim 0.05 \text{ mol\%}$  含有する。

## 【0032】

これらの副成分は、酸化マンガンと同様に、耐還元性付与材である。これらの

副成分の添加量が多すぎると、偏析が生じやすく、接触不良となり、信頼性が低下する傾向にある。

### 【0033】

なお、図1に示す誘電体層2の積層数や厚み等の諸条件は、目的や用途に応じ適宜決定すればよい。また、誘電体層2は、結晶グレインと粒界相とで構成され、誘電体層2の結晶グレインの平均粒径は $3.0\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。この粒界相は、通常、誘電体材料あるいは内部電極材料を構成する材質の酸化物や、別途添加された材質の酸化物、さらには工程中に不純物として混入する材質の酸化物を成分とし、通常ガラスないしガラス質で構成されている。

### 【0034】

#### 内部電極層3

内部電極層3に含有される導電材は、特に限定されないが、誘電体層2の構成材料が耐還元性を有するため、卑金属を用いることができる。導電材として用いる卑金属としては、NiまたはNi合金が好ましい。Ni合金としては、Mn, Cr, CoおよびAlから選択される1種以上の元素とNiとの合金が好ましく、合金中のNi含有量は95重量%以上であることが好ましい。なお、NiまたはNi合金中には、P, Fe, Mg等の各種微量成分が0.1重量%程度以下含まれていてもよい。

内部電極層の厚さは用途等に応じて適宜決定すればよいが、通常、 $0.5\sim 5\mu\text{m}$ 、特に $1\sim 2.5\mu\text{m}$ 程度であることが好ましい。

### 【0035】

#### 外部電極4

外部電極4に含有される導電材は、特に限定されないが、通常、CuやCu合金あるいはNiやNi合金等を用いる。なお、AgやAg-Pd合金等も、もちろん使用可能である。なお、本実施形態では、安価なNi, Cuや、これらの合金を用いる。外部電極の厚さは用途等に応じて適宜決定されればよいが、通常、 $10\sim 50\mu\text{m}$ 程度であることが好ましい。

### 【0036】

#### 積層セラミックコンデンサの製造方法

本発明の誘電体磁器組成物を用いた積層セラミックコンデンサは、従来の積層セラミックコンデンサと同様に、ペーストを用いた通常の印刷法やシート法によりグリーンチップを作製し、これを焼成した後、外部電極を印刷または転写して焼成することにより製造される。以下、製造方法について具体的に説明する。

#### 【0037】

まず、誘電体層用ペースト、内部電極用ペースト、外部電極用ペーストをそれぞれ製造する。

#### 【0038】

##### 誘電体層用ペースト

誘電体層用ペーストは、誘電体原料と有機ビヒクルとを混練した有機系の塗料であってもよく、水系の塗料であってもよい。

#### 【0039】

誘電体原料には、前述した本発明に係る誘電体磁器組成物の組成に応じ、主成分と副成分とを構成する原料が用いられる。なお、原料形態は、特に限定されず、主成分および副成分を構成する酸化物および／または焼成により酸化物になる化合物が用いられ、それらの原料は、液相合成法あるいは固相法などにより得られた粉体であっても良い。

#### 【0040】

なお、焼成により酸化物になる化合物としては、例えば炭酸塩、硝酸塩、シュウ酸塩、有機金属化合物等が例示される。もちろん、酸化物と、焼成により酸化物になる化合物とを併用してもよい。誘電体原料中の各化合物の含有量は、焼成後に上記した誘電体磁器組成物の組成となるように決定すればよい。これらの原料粉末は、本実施形態では、平均粒子径0.0005～2.0  $\mu$ m程度のものが用いられる。

#### 【0041】

有機ビヒクルとは、バインダを有機溶剤中に溶解したものであり、有機ビヒクルに用いられるバインダは、特に限定されず、エチルセルロース、ポリビニルブチラール等の通常の各種バインダから適宜選択すればよい。また、このとき用いられる有機溶剤も特に限定されず、印刷法やシート法等利用する方法に応じてテ

ルピネオール、ブチルカルビトール、アセトン、トルエン等の有機溶剤から適宜選択すればよい。

#### 【0042】

また、水溶系塗料とは、水に水溶性バインダ、分散剤等を溶解させたものであり、水溶系バインダは、特に限定されず、ポリビニルアルコール、セルロース、水溶性アクリル樹脂、エマルジョン等から適宜選択すればよい。

#### 【0043】

本実施形態では、上記の誘電体原料粉末を秤量した後、媒体として水を加え、10～40時間程度、混合した後、この混合物を乾燥し、次いで、この乾燥物を、好ましくは、1100℃～1300℃で2～4時間の条件で仮焼成する。その後、その仮焼物はボールミルなどで湿式粉碎されて乾燥され、その後に、上記のビヒクルと混合されてペースト調合され、誘電体ペーストとなる。

#### 【0044】

##### 内部電極用ペースト、外部電極用ペースト

内部電極用ペーストは、上述した各種導電性金属や合金からなる導電材料あるいは焼成後に上述した導電材料となる各種酸化物、有機金属化合物、レジネート等と、上述した有機ビヒクルとを混練して調製される。また、外部電極用ペーストも、この内部電極用ペーストと同様にして調製される。

#### 【0045】

上述した各ペーストの有機ビヒクルの含有量は、特に限定されず、通常の含有量、たとえば、バインダは1～5重量%程度、溶剤は10～50重量%程度とすればよい。また、各ペースト中には必要に応じて各種分散剤、可塑剤、誘電体、絶縁体等から選択される添加物が含有されても良い。

#### 【0046】

印刷法を用いる場合は、誘電体ペーストおよび内部電極用ペーストをポリエチレンテレフタレート等の基板上に積層印刷し、所定形状に切断したのち基板から剥離することでグリーンチップとする。これに対して、シート法を用いる場合は、誘電体ペーストを用いてグリーンシートを形成し、この上に内部電極ペーストを印刷した後、これらを積層してグリーンチップとする。

## 【0047】

次に、このグリーンチップを脱バイнда処理および焼成する。

## 【0048】

脱バイнда処理

脱バイнда処理は、通常の条件で行えばよいが、特に内部電極層の導電材としてNiやNi合金等の卑金属を用いる場合には、空気雰囲気において、昇温速度を $5\sim 300^{\circ}\text{C}/\text{時間}$ 、より好ましくは $10\sim 100^{\circ}\text{C}/\text{時間}$ 、保持温度を $180\sim 400^{\circ}\text{C}$ 、より好ましくは $200\sim 300^{\circ}\text{C}$ 、温度保持時間を0.5～24時間、より好ましくは5～20時間とする。

## 【0049】

本焼成

グリーンチップの焼成雰囲気は、内部電極層用ペースト中の導電材の種類に応じて適宜決定すればよいが、導電材としてNiやNi合金等の卑金属を用いる場合には、還元雰囲気とすることが好ましく、焼成雰囲気の酸素分圧を、好ましくは $10^{-9}\sim 10^{-16}\text{MPa}$  ( $10^{-8}\sim 10^{-15}\text{atm}$ ) とし、より好ましくは $10^{-9}\sim 10^{-13}\text{MPa}$  ( $10^{-8}\sim 10^{-12}\text{atm}$ ) とする。焼成時の酸素分圧が低すぎると内部電極の導電材が異常焼結を起こして途切れてしまう傾向にあり、酸素分圧が高すぎると内部電極が酸化される傾向にある。

## 【0050】

本焼成の保持温度は、 $1300^{\circ}\text{C}$ 以下、好ましくは $1000\sim 1300^{\circ}\text{C}$ 、より好ましくは $1200\sim 1300^{\circ}\text{C}$ である。保持温度が低すぎると緻密化が不十分となる傾向にあり、保持温度が高すぎると内部電極の異常焼結による電極の途切れまたは内部電極材質の拡散により容量温度特性が悪化する傾向にある。

## 【0051】

これ以外の焼成条件としては、昇温速度を $50\sim 500^{\circ}\text{C}/\text{時間}$ 、より好ましくは $200\sim 300^{\circ}\text{C}/\text{時間}$ 、温度保持時間を0.5～8時間、より好ましくは1～3時間、冷却速度を $50\sim 500^{\circ}\text{C}/\text{時間}$ 、より好ましくは $200\sim$

300°C/時間とし、焼成雰囲気は還元性雰囲気とすることが望ましく、雰囲気ガスとしてはたとえば、窒素ガスと水素ガスとの混合ガスを加湿して用いることが望ましい。

#### 【0052】

還元性雰囲気で焼成した場合は、コンデンサチップの焼結体にアニール（熱処理）を施すことが望ましい。

#### 【0053】

##### アニール（熱処理）

アニールは誘電体層を再酸化するための処理であり、これにより絶縁抵抗を増加させることができる。アニール雰囲気の酸素分圧は、好ましくは $10^{-10}$  MPa ( $10^{-9}$  atm) 以上、より好ましくは $10^{-6} \sim 10^{-9}$  MPa ( $10^{-5} \sim 10^{-8}$  atm) である。酸素分圧が低すぎると誘電体層2の再酸化が困難となる傾向にあり、酸素分圧が高すぎると内部電極層3が酸化される傾向にある。

#### 【0054】

アニールの際の保持温度は、1150°C以下、より好ましくは500～1100°Cである。保持温度が低すぎると誘電体層の再酸化が不十分となって絶縁抵抗が悪化し、その加速寿命も短くなる傾向がある。また、保持温度が高すぎると内部電極が酸化されて容量が低下するだけでなく、誘電体素地と反応してしまい、容量温度特性、絶縁抵抗およびその加速寿命が悪化する傾向がある。なお、アニールは昇温行程および降温行程のみから構成することもできる。この場合には、温度保持時間はゼロであり、保持温度は最高温度と同義である。

#### 【0055】

これ以外のアニール条件としては、温度保持時間を0～20時間、より好ましくは6～10時間、冷却速度を50～500°C/時間、より好ましくは100～300°C/時間とし、アニールの雰囲気ガスとしては、たとえば、窒素ガスを加湿して用いることが望ましい。

#### 【0056】

なお、上述した焼成と同様に、前記脱バインダ処理およびアニール工程におい

て、窒素ガスや混合ガスを加湿するためには、たとえばウェッター等を用いることができ、この場合の水温は5～75℃とすることが望ましい。

#### 【0057】

また、これら脱バインダ処理、焼成およびアニールは連続して行っても互いに独立して行っても良い。これらを連続して行う場合には、脱バインダ処理ののち冷却することなく雰囲気を変更し、続いて焼成の際の保持温度まで昇温して焼成を行い、続いて冷却してアニールの保持温度に達したら雰囲気を変更してアニール処理を行うことがより好ましい。一方、これらを独立して行う場合には、焼成に関しては脱バインダ処理時の保持温度まで窒素ガスあるいは加湿した窒素ガス雰囲気下で昇温したのち、雰囲気を変更してさらに昇温を続けることが好ましく、アニールの保持温度まで冷却したのちは、再び窒素ガスまたは加湿した窒素ガス雰囲気に変更して冷却を続けることが好ましい。また、アニールに関しては窒素ガス雰囲気下で保持温度まで昇温したのち雰囲気を変更しても良く、アニールの全工程を加湿した窒素ガス雰囲気としても良い。

#### 【0058】

以上のようにして得られたコンデンサ焼成体に、たとえば、バレル研磨やサンドブラストにより端面研磨を施し、外部電極用ペーストを印刷または転写して焼成し、外部電極4を形成する。外部電極用ペーストの焼成条件は、たとえば、加湿した窒素ガスと水素ガスとの混合ガス中で600～800℃にて10分～1時間程度とすることが好ましい。そして、必要に応じて外部電極4の表面にメッキ等により被覆層（パッド層）を形成する。

#### 【0059】

このようにして製造された本実施形態のセラミックコンデンサ1は、はんだ付け等によってプリント基板上に実装され、各種電子機器に用いられる。

#### 【0060】

なお、本発明は、上述した実施形態に限定されるものではなく、本発明の範囲内で種々に改変することができる。

#### 【0061】

たとえば、上述した実施形態では、本発明に係る電子部品として積層セラミッ



クコンデンサを例示したが、本発明に係る電子部品としては、積層セラミックコンデンサに限定されず、上記組成の誘電体磁器組成物で構成してある誘電体層を有するものであれば何でも良い。

#### 【0062】

##### 【実施例】

次に、本発明の実施の形態をより具体化した実施例を挙げ、本発明をさらに詳細に説明する。但し、本発明は、これらの実施例のみに限定されるものではない。

#### 【0063】

##### 実施例 1

まず、誘電体材料を作製するための出発原料として、それぞれ平均粒径  $0.1 \sim 1.0 \mu\text{m}$  の主成分原料 ( $\text{MgO}$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{MnCO}_3$ )、および副成分原料 ( $\text{V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Yb}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Ho}_2\text{O}_3$ ) を用意した。

#### 【0064】

これらの原料を、焼成後の組成が下記の表 1 に示す組成となるように秤量した後、この原料に媒体として水を加えて 16 時間ボールミルで混合し、その後に、この混合物を乾燥させ、その乾燥物を、 $1200^\circ\text{C}$  および 2 時間の条件で仮焼した。その後に、得られた仮焼物をボールミルで湿式粉碎して乾燥させた。

#### 【0065】

このようにして得られた乾燥後の誘電体原料 100 重量部と、アクリル樹脂 5.4 重量部と、MEK (メチルエーテルケトン) 16 重量部と、アセトン 45 重量部と、ミネラルスピリット 6 重量部と、トルエン 4 重量部とをボールミルで混合してペースト化し、誘電体層用ペーストを得た。

#### 【0066】

次いで、平均粒径  $0.8 \mu\text{m}$  の Ni 粒子 100 重量部と、有機ビヒクル (エチルセルロース 8 重量部をブチルカルビトール 92 重量部に溶解したもの) 35 重量部と、ブチルカルビトール 7 重量部とを 3 本ロールにより混練してペースト化し、内部電極層用ペーストを得た。

#### 【0067】

次いで、平均粒径  $0.5\ \mu\text{m}$  の Cu 粒子 100 重量部と、有機ビヒクル（エチルセルロース樹脂 8 重量部をブチルカルビトール 92 重量部に溶解したもの） 35 重量部およびブチルカルビトール 7 重量部とを混練してペースト化し、外部電極用ペーストを得た。

#### 【0068】

まず、上記誘電体層用ペーストを用いて PET フィルム上に、厚さ  $25\ \mu\text{m}$  のグリーンシートを形成し、この上に内部電極層用ペーストを印刷したのち、PET フィルムからグリーンシートを剥離した。次いで、これらのグリーンシートと保護用グリーンシート（内部電極層用ペーストを印刷しないもの）とを積層、圧着してグリーンチップを得た。内部電極を有するシートの積層数は 4 層とした。

#### 【0069】

次いで、グリーンチップを所定サイズに切断し、脱バインダ処理、焼成およびアニール（熱処理）を行って、積層セラミック焼成体を得た。脱バインダ処理は、昇温時間  $15^\circ\text{C}/\text{時間}$ 、保持温度  $280^\circ\text{C}$ 、保持時間 8 時間、空気雰囲気で行った。また、焼成は、昇温速度  $200^\circ\text{C}/\text{時間}$ 、保持温度  $1300^\circ\text{C}$ 、保持時間 2 時間、冷却速度  $300^\circ\text{C}/\text{時間}$ 、加湿した  $\text{N}_2 + \text{H}_2$  混合ガス雰囲気（酸素分圧は  $10^{-9} \sim 10^{-13}\text{MPa}$  ( $10^{-8} \sim 10^{-12}\text{atm}$ )) の条件で行った。アニールは、保持温度  $1100^\circ\text{C}$ 、温度保持時間 3 時間、冷却速度  $300^\circ\text{C}/\text{時間}$ 、加湿した  $\text{N}_2$  ガス雰囲気（酸素分圧は  $10^{-6}\text{MPa}$  ( $10^{-5}\text{atm}$ )) の条件で行った。なお、焼成およびアニールの際の雰囲気ガスの加湿には、水温を  $35^\circ\text{C}$  としたウェッターを用いた。

#### 【0070】

次いで、積層セラミック焼成体の端面をサンドブラストにて研磨したのち、外部電極用ペーストを端面に転写し、加湿した  $\text{N}_2 + \text{H}_2$  雰囲気中において、 $800^\circ\text{C}$  にて 10 分間焼成して外部電極を形成し、図 1 に示す構成の積層セラミックコンデンサのサンプルを得た。

#### 【0071】

このようにして得られた各サンプルのサイズは、 $3.2\text{mm} \times 1.6\text{mm} \times 0.6\text{mm}$  であり、内部電極層に挟まれた誘電体層の数は 4、その厚さは  $15\ \mu\text{m}$

であり、内部電極層の厚さは  $2\ \mu\text{m}$  であった。各サンプルについて下記特性の評価を行った。

【0 0 7 2】

比誘電率 ( $\epsilon_r$ )、誘電正接 ( $\tan \delta$ )、絶縁抵抗 (IR)

コンデンサのサンプルに対し、基準温度  $25^\circ\text{C}$  でデジタル LCR メータ (YHP 社製 4 2 7 4 A) にて、周波数  $1\text{ kHz}$  , 入力信号レベル (測定電圧)  $1\text{ V rms}$  の条件下で、静電容量を測定した。そして、得られた静電容量と、コンデンササンプルの電極寸法および電極間距離とから、比誘電率 (単位なし) を算出した。

【0 0 7 3】

また、誘電正接 (単位は%) は、コンデンササンプルに対して、 $25^\circ\text{C}$  および  $1\text{ kHz}$  の条件で、比誘電率の測定で用いた LCR メータにより測定した。

【0 0 7 4】

絶縁抵抗 (単位は  $\Omega$ ) は、絶縁抵抗計 (アドバンテスト社製 R 8 3 4 0 A) を用いて、 $25^\circ\text{C}$  および DC  $50\text{ V}$  の条件で測定した。結果を表 1 に示す。

【0 0 7 5】

【表 1】

	組成 [mol%]			添加物 [mol%]				電気特性			
	MgO	TiO2	MnO	V2O5	Y2O3	Yb2O3	Ho2O3	ε s	tan δ [%]	IR[Ω]	
※1	49.79	49.79	0.42	0.00	0.00	0.00	0.00	27	3.51	測定不可	
※2	50.00	50.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	32	6.04	測定不可	
※3	66.67	33.33	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	21	0.10	測定不可	
4	66.62	33.31	0.08	0.00	0.00	0.00	0.00	17	0.08	5*10 <sup>10</sup>	
5	66.52	33.26	0.23	0.00	0.00	0.00	0.00	17	0.07	6*10 <sup>10</sup>	
6	66.42	33.21	0.38	0.00	0.00	0.00	0.00	19	0.05	3*10 <sup>10</sup>	
7	66.27	33.13	0.60	0.00	0.00	0.00	0.00	19	0.05	7*10 <sup>10</sup>	
8	66.17	33.08	0.75	0.00	0.00	0.00	0.00	20	0.05	8*10 <sup>10</sup>	
9	66.13	33.06	0.81	0.00	0.00	0.00	0.00	19	0.05	8*10 <sup>10</sup>	
※10	66.09	33.05	0.86	0.00	0.00	0.00	0.00	6	1.50	3*10 <sup>13</sup>	
※11	52.16	47.42	0.42	0.00	0.00	0.00	0.00	26	3.08	3*10 <sup>7</sup>	
12	54.32	45.27	0.41	0.00	0.00	0.00	0.00	20	0.09	5*10 <sup>10</sup>	
13	79.73	19.93	0.34	0.00	0.00	0.00	0.00	14	0.04	7*10 <sup>10</sup>	
※14	80.12	19.54	0.34	0.00	0.00	0.00	0.00	8	0.05	9*10 <sup>10</sup>	
15	66.42	33.21	0.28	0.10	0.00	0.00	0.00	19	0.05	3*10 <sup>10</sup>	
16	66.42	33.21	0.18	0.20	0.00	0.00	0.00	18	0.05	1*10 <sup>10</sup>	
※17	66.42	33.21	0.13	0.25	0.00	0.00	0.00	16	0.09	1*10 <sup>10</sup>	
18	66.42	33.21	0.28	0.00	0.10	0.00	0.00	19	0.05	1*10 <sup>10</sup>	
19	66.42	33.21	0.28	0.00	0.00	0.10	0.00	19	0.05	5*10 <sup>10</sup>	
20	66.42	33.21	0.28	0.05	0.05	0.00	0.00	19	0.05	2*10 <sup>10</sup>	
21	66.42	33.21	0.28	0.00	0.05	0.05	0.00	19	0.05	2*10 <sup>10</sup>	
22	66.42	33.21	0.28	0.03	0.03	0.03	0.00	19	0.05	2*10 <sup>10</sup>	
23	66.42	33.21	0.18	0.20	0.00	0.00	0.10	19	0.05	4*10 <sup>10</sup>	

※範囲外を示す。

## 【0076】

なお、表1において、試料番号の数字に\*を付けてあるものが、本発明の好ましい組成範囲を外れている試料番号を示す。他の表でも同様である。

## 【0077】

評価1

表1に示すように、試料番号1～14を比較することで、酸化マグネシウムをMgOに換算して53.00～80.00mol%、好ましくは60.00～70.00mol%と、酸化チタンをTiO<sub>2</sub>に換算して19.60～47.00mol%、好ましくは29.60～39.90mol%と、酸化マンガンをMnOに換算して0.05～0.85mol%、好ましくは0.20～0.60mol%とを含む誘電体磁器組成物が好ましいことが確認できた。すなわち、これらの組成比の場合に、還元雰囲気中の焼成に際しても低抵抗化し難く、比誘電率が高く、誘電損失が少ないことが確認できた。

## 【0078】

また、試料番号15～23を比較することで、誘電体磁器組成物の副成分として、酸化バナジウム、酸化イットリウム、酸化イッテルビウム、酸化ホルミウムの少なくとも何れか1つを、それぞれV<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Ho<sub>2</sub>O<sub>3</sub>に換算して、誘電体磁器組成物の全体に対して、0.00～0.20mol%、さらに好ましくは0.00～0.05mol%含有することが好ましいことが確認できた。すなわち、これらの副成分を所定のmol%で含ませることで、還元雰囲気中の焼成に際しても低抵抗化し難く、比誘電率が高く、誘電損失が少ないことが確認できた。

## 【0079】

実施例2

本焼成温度を1250°Cまたは1350°Cとした以外は、実施例1の試料番号6と同様にして、コンデンササンプルを作製し、実施例1と同様にして絶縁抵抗の試験を行った。なお、実施例2では、高温負荷試験を行い、その不良率も測定すると共に、コンデンササンプルにおける誘電体層の断面SEM写真も観察し、異相(Tiがリッチな相)の有無も調べた。結果を表2に示す。

【0080】

【表2】

	本焼成温度 (°C)	異相 (Ti-rich相)	電気特性 IR[Ω]	高温負荷試験 不良率[%]
24	1250	無し	$2 \times 10^{10}$	0.0
6	1300	無し	$3 \times 10^{10}$	0.0
※25	1350	有り	測定不可	100.0

【0081】

高温負荷試験は、同じ条件で作製した20個のコンデンササンプルに対し、150°CでDC100Vを印加した状態で1000時間放置し、その後の絶縁抵抗(IR)を測定した。それぞれ20個のコンデンササンプルについて、絶縁抵抗(IR)が $1 \times 10^8 \Omega$ 未満を不良品として判断し、その不良率を求めた。

【0082】

なお、試料番号6における誘電体層の断面SEM写真を図2(A)に示し、試料番号26における誘電体層の断面SEM写真を図2(A)に示す。異相の有る無しは、図2(B)に示す異相が観察されたか否かで判断した。

【0083】

#### 評価2

表2に示すように、試料番号6, 24, 25を比較することで、本焼成温度は、1300°C以下が好ましく、1250°Cでも焼結することが確認できた。また、表2に示す結果から、異相が生じる場合には、誘電体層が半導体化し、信頼性が低下することが確認できた。

【0084】

#### 実施例3

アニール処理を行わなかった以外は、実施例1の試料番号6と同様にして、コンデンササンプルを作製し、実施例1と同様にして絶縁抵抗の試験を行った。結果を表3に示す。

【0085】

【表 3】

	アニール (N2 only)	電気特性 IR[Ω]
26	無し	$4 \times 10^9$
6	有り	$3 \times 10^{10}$

【0086】

## 評価 3

表 3 に示すように、試料番号 26 と試料番号 6 とを比較することで、アニール処理を行うことで、絶縁抵抗が向上することが確認された。

【0087】

## 【発明の効果】

以上説明してきたように、本発明によれば、Ni 等の卑金属を内部電極とする積層磁器コンデンサに好適に用いられ、還元雰囲気中の焼成に際しても低抵抗化し難く、比誘電率が高く、誘電損失が少ない非還元性の誘電体磁器組成物を提供することができる。

## 【図面の簡単な説明】

【図 1】 図 1 は本発明の一実施形態に係る積層セラミックコンデンサの断面図である。

【図 2】 図 2 (A) は本発明の実施例に係る誘電体磁器組成物の SEM 写真、図 2 (B) は比較例に係る誘電体磁器組成物の SEM 写真である。

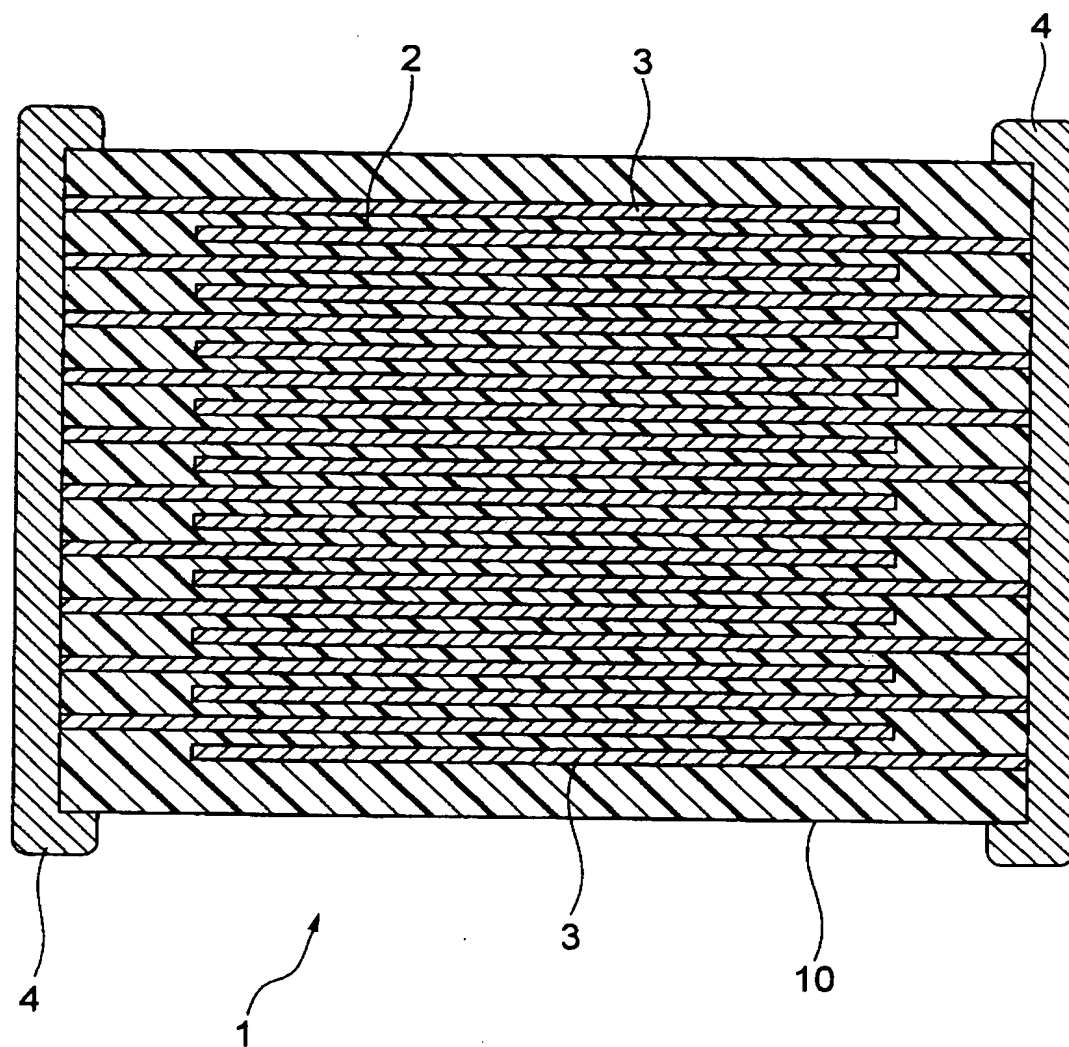
## 【符号の説明】

- 1… 積層セラミックコンデンサ
- 10… コンデンサ素子本体
- 2… 誘電体層
- 3… 内部電極層
- 4… 外部電極

【書類名】 図面

【図 1】

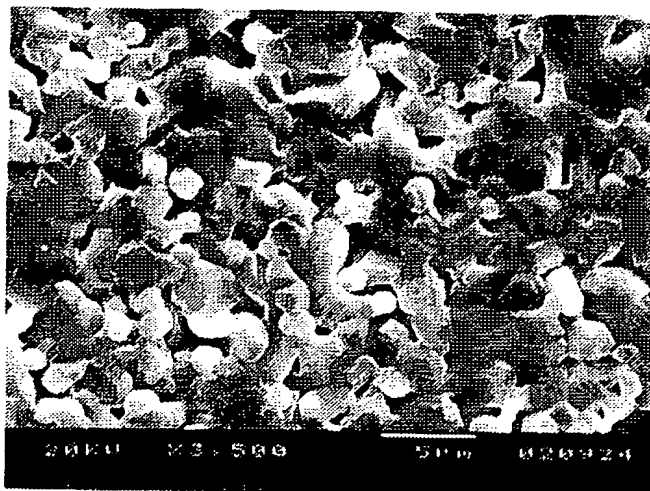
図 1



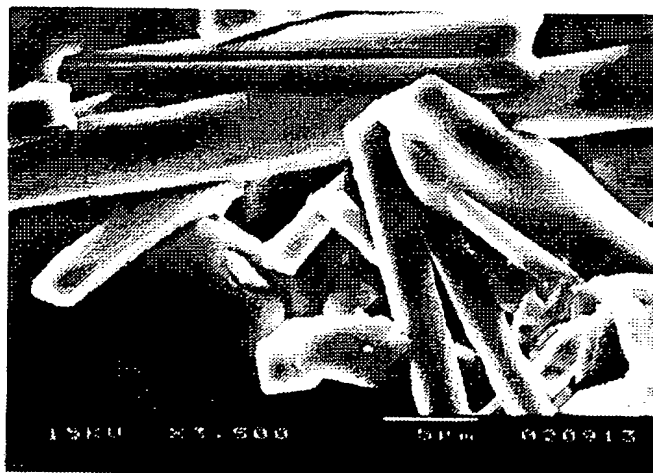


【図 2】

(A)



(B)



**【書類名】 要約書****【要約】**

**【課題】** Ni 等の卑金属を内部電極とする積層磁器コンデンサに好適に用いられ、還元雰囲気中の焼成に際しても低抵抗化し難く、比誘電率が高く、誘電損失が少ない非還元性の誘電体磁器組成物を提供すること。

**【解決手段】** 酸化マグネシウムを  $MgO$  に換算して 53.00～80.00 mol% と、酸化チタンを  $TiO_2$  に換算して 19.60～47.00 mol% と、酸化マンガン  $MnO$  に換算して 0.05～0.85 mol% とを含む主成分を有する誘電体磁器組成物である。この誘電体磁器組成物は、副成分として、酸化バナジウム、酸化イットリウム、酸化イッテルビウム、酸化ホルミウムの少なくとも何れか 1 つを、それぞれ  $V_2O_5$ 、 $Y_2O_3$ 、 $Yb_2O_3$ 、 $Ho_2O_3$  に換算して、0.00～0.20 mol% 含有しても良い。

**【選択図】** 図 2

## 認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 2 - 3 7 4 1 5 3
受付番号	5 0 2 0 1 9 6 1 7 1 4
書類名	特許願
担当官	末武 実 1 9 1 2
作成日	平成 1 5 年 1 月 6 日

## &lt; 認定情報・付加情報 &gt;

## 【特許出願人】

【識別番号】	000003067
【住所又は居所】	東京都中央区日本橋 1 丁目 1 3 番 1 号
【氏名又は名称】	ティーディーケイ株式会社

## 【代理人】

申請人

【識別番号】	100097180
【住所又は居所】	東京都千代田区猿楽町 2 丁目 1 番 1 号 桐山ビル 前田・西出国際特許事務所
【氏名又は名称】	前田 均

## 【代理人】

【識別番号】	100099900
【住所又は居所】	東京都千代田区猿楽町 2 丁目 1 番 1 号 桐山ビル 前田・西出国際特許事務所
【氏名又は名称】	西出 眞吾

## 【選任した代理人】

【識別番号】	100111419
【住所又は居所】	東京都千代田区猿楽町 2 丁目 1 番 1 号 桐山ビル 前田・西出国際特許事務所
【氏名又は名称】	大倉 宏一郎

次頁無

特願 2 0 0 2 - 3 7 4 1 5 3

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 3 0 6 7 ]

1. 変更年月日            1 9 9 0 年    8 月 3 0 日  
    [変更理由]            新規登録  
        住 所            東京都中央区日本橋 1 丁目 1 3 番 1 号  
        氏 名            ティーディーケイ株式会社
  
2. 変更年月日            2 0 0 3 年    6 月 2 7 日  
    [変更理由]            名称変更  
        住 所            東京都中央区日本橋 1 丁目 1 3 番 1 号  
        氏 名            T D K 株式会社